

1774
1620

PATENT APPLICATION

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage by first class mail in an envelope addressed to:

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

on October 5, 2004.

Deborah A. Peacock, Reg. No. 31,649

RECEIVED
OCT 13 2004
TECH CENTER 1600/2900
TC 1700

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Appl. No. : 10/763,697
Applicant : Han H. Nee
Filed : January 22, 2004
Title : METAL ALLOYS FOR THE REFLECTIVE OR THE SEMI-REFLECTIVE LAYER OF
AN OPTICAL STORAGE MEDIUM
TC/A.U. : 7661
Examiner : Elizabeth Evans Mulvaney
Published : August 5, 2004
Confirmation No. : 7661

Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark Office
PO Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450

OK
to
Enter
am
10/29/04

THIRD PARTY SUBMISSION IN PUBLISHED APPLICATION
Under C.F.R. § 1.99

Sir:

Attached for consideration in examination of the referenced application, please find a list of the following patents and publications, including the earliest dates of publication or issuance:

Gregory Mills
SUPPLYING PATENT EXAMINER
TECHNOLOGY CENTER 1700

- 1) U.S. Patent No. 6,232,036 to Suzuki, et al., filed as Serial No. 08/992,899 on December 18, 1997, and issued May 15, 2001;
- 2) U.S. Patent No. 6,007,889 to Nee, filed as Serial No. 09/102,163 on June 22, 1998, and issued December 28, 1999;
- 3) Laid Open Japanese Application No. 03-258708, Publication No. 05-073975 (Tonen Corp.), published March 26, 1993; and
- 4) Laid Open Japanese Application No. 08-158147, Publication No. 10-011799 (Mitsui Petrochem Ind. Ltd.), published January 16, 1998.

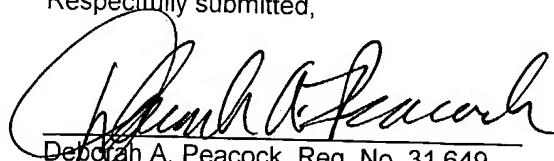
10/12/2004 JAD001
00000003 10763697
180.00 OP
01 FC:1805

A copy of the pertinent portions or translated portions of each reference listed above is attached. Concerning References 3 and 4 (Japanese Applications), the full Japanese publications are also attached.

This submission is being filed within two months from the date of publication of the above-identified application.

The fee specified under § 1.17(p) of \$180 is enclosed. Charge any additional required fees for this filing to Deposit Account No. 13-4213. Please contact the undersigned if you have any questions.

Respectfully submitted,

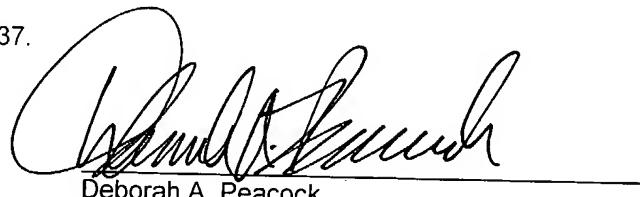


Deborah A. Peacock, Reg. No. 31,649
Direct line: (505) 998-1501

CERTIFICATE OF SERVICE

I hereby certify that the original and one copy of this was sent via first class mail this 5th day of October, 2004, pursuant to 37 CFR § 1.248, to:

Woodward, Emhardt, Moriarty, McNeet & Henry LLP
Bank One Center/Tower, Suite 3700
111 Monument Circle
Indianapolis IN 46204-5137



Deborah A. Peacock

Peacock Myers & Adams, P.C.
Attorneys for Applicants(s)
P. O. Box 26927
Albuquerque, New Mexico 87125-6927
Telephone: (505) 998-1500
Facsimile Transmission (505) 243-2542
Customer No. 005179

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **05-073975**
(43)Date of publication of application : **26.03.1993**

(51)Int.CI. **G11B 11/10**

(21)Application number : **03-258708** (71)Applicant : **TONEN CORP**
(22)Date of filing : **11.09.1991** (72)Inventor : **ASO JUNICHI**
ARAI YOSHIHIRO

(54) MAGNETO-OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the magneto-optical recording medium having high reproduced signal characteristics and recording sensitivity.

CONSTITUTION: At least one kind of the metals selected from among (A) Al, Au, Ag, and Cu and at least one kind of the metals selected from among (B) Ge, Ir, Nb, Rh, Ru, Si, Sn, Ta, Th, Ti, V, W, Zn, and Zr are incorporated into the heat conductive layer of the magneto-optical recording medium having at least the constitution of a substrate/magnetic layer/heat conductive layer. The ratio of the metals of the group (B) is specified to 0.1 to 1mol% of the total amt. of the metals of the group (A) and the metals of the group (B).

[Claim(s)]

[Claim 1] In the magneto-optic-recording medium by which the substrate and the opposite side of a magnetic layer and this magnetic layer were adjoined, and the heat-conduction layer was prepared at least on the transparency substrate This heat-conduction layer At least one sort of metals chosen from aluminum, Au, Ag, and Cu, and (A) (B) germanium, The magneto-optic-recording medium by which the metal of the (B) group is characterized by 0.1 of the total quantity of the metal of the (A) group, and the metal of the (B) group - one-mol being % including at least one sort of metals chosen from Ir, Nb, Rh, Ru, Si, Sn, Ta, Th, Ti, V, W, Zn, and Zr.

[Claim 2] The magneto-optic-recording medium according to claim 1 whose thickness of a heat-conduction layer is 150-300A.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] A reflecting layer is the purpose which makes it easy to escape the heat at the time of writing in a magnetic layer with laser to a film perpendicular direction, is made to write a pit to a rectangle and obtains a high C/N ratio, and ingredients, such as aluminum, Au, Ag, and Cu, have been used. However, with such an ingredient, there was a problem that record sensibility was low and a high C/N ratio could be obtained only in a high record power field.

[0010]

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating examination wholeheartedly about the quality of the material of a reflecting layer, when this invention persons did ultralow volume addition of the specific metal, they reached [that the magneto-optic-recording medium which has a high regenerative-signal property and high record sensibility can be obtained, and] ingredients, such as aluminum, Au, Ag, Cu, etc. which were used conventionally, at a header and this invention.

[0011] Namely, this invention is set to the magneto-optic-recording medium by which the substrate and the opposite side of a magnetic layer and this magnetic layer were adjoined, and the heat-conduction layer was prepared at least on the transparency substrate. This heat-conduction layer At least one sort of metals chosen from aluminum, Au, Ag, and Cu, and (A) (B) germanium, Ir, Nb, Rh, Ru, Si, Sn, Ta, Th, Ti, V, W, The magneto-optic-recording medium by which the metal of the (B) group is characterized by 0.1 of the total quantity of the metal of the (A) group and the metal of the (B) group - one-mol being % is offered including at least one sort of metals chosen from Zn and Zr.

[0015] This invention has the description in the heat-conduction layer which adjoins the substrate of the above-mentioned magnetic layer, and the magnetic layer of the opposite side, and is prepared. A heat-conduction layer At least one sort of metals chosen from aluminum, Au, Ag, and Cu, and (A) (B) germanium, The metal of the (B) group is 0.1 - one-mol% of the total quantity of the metal of the (A) group, and the metal of the (B) group including at least one sort of metals chosen from Ir, Nb, Rh, Ru, Si, Sn, Ta, Th, Ti, V, W, Zn, and Zr.

MEANS

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating examination wholeheartedly about the quality of the material of a reflecting layer, when this invention persons did ultralow volume addition of the specific metal, they reached [that the magneto-optic-recording medium which has a high regenerative-signal property and high record sensibility can be obtained, and] ingredients, such as aluminum, Au, Ag, Cu, etc. which were used conventionally, at a header and this invention.

[0011] Namely, this invention is set to the magneto-optic-recording medium by which the substrate and the opposite side of a magnetic layer and this magnetic layer were adjoined, and the heat-conduction layer was prepared at least on the transparency substrate. This heat-conduction layer At least one sort of metals chosen from aluminum, Au, Ag, and Cu, and (A) (B) germanium, Ir, Nb, Rh, Ru, Si, Sn, Ta, Th, Ti, V, W, The magneto-optic-recording medium by which the metal of the (B) group is characterized by 0.1 of the total quantity of the metal of the (A) group and the metal of the (B) group - one-mol being % is offered including at least one sort of metals chosen from Zn and Zr.

[0015] This invention has the description in the heat-conduction layer which adjoins the substrate of the above-mentioned magnetic layer, and the magnetic layer of the opposite side, and is prepared. A heat-conduction layer At least one sort of metals chosen from aluminum, Au, Ag, and Cu, and (A) (B) germanium, The metal of the (B) group is 0.1 - one-mol% of the total quantity of the metal of the (A) group, and the metal of the (B) group including at least one sort of metals chosen from Ir, Nb, Rh, Ru, Si, Sn, Ta, Th, Ti, V, W, Zn, and Zr. (B) If there are few metals of a group than 0.1-mol %, record sensibility will fall, and if [than one mol %] more, a C/N ratio will fall. The concentration may be high, so that the metal of the minute amount (B)

group may be distributed to homogeneity in the metal (base material) of the (A) group or a magnetic layer side is approached. Moreover, as for the metal of the (A) group, and the metal of the (B) group, a part or all may have a form of an alloy.



(19)

(11) Publication number:

05073975 A

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(21) Application number: **03258708**(51) Intl. Cl.: **G11B 11/10**(22) Application date: **11.09.91**

(30) Priority:

(43) Date of application
publication: **26.03.93**(84) Designated contracting
states:(71) Applicant: **TONEN CORP**(72) Inventor: **ASO JUNICHI
ARAI YOSHIHIRO**

(74) Representative:

**(54) MAGNETO-OPTICAL
RECORDING MEDIUM**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide the magneto-optical recording medium having high reproduced signal characteristics and recording sensitivity.

CONSTITUTION: At least one kind of the metals selected from among (A) Al, Au, Ag, and Cu and at least one kind of the metals selected from among (B) Ge, Ir, Nb, Rh, Ru, Si, Sn, Ta, Th, Ti, V, W, Zn, and Zr are incorporated into the heat conductive layer of the magneto-optical recording medium having at least the constitution of a substrate/magnetic layer/heat conductive layer. The ratio of the metals of the group (B) is specified to 0.1 to 1 mol% of the total amt. of the metals of the group (A) and the metals of the group (B).

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-73975

(43)公開日 平成5年(1993)3月26日

(51)Int.CLS
G 11 B 11/10

案別記号 序内整理番号
A 9075-5D

F 1

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-258708

(22)出願日 平成3年(1991)9月11日

(71)出願人 390022998

東燃株式会社

東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

(72)発明者 阿相 順一

埼玉県入間郡大井町西朝ヶ岡一丁目3番1
号 東燃株式会社総合研究所内

(72)発明者 荒井 芳博

埼玉県入間郡大井町西朝ヶ岡一丁目3番1
号 東燃株式会社総合研究所内

(74)代理人 弁理士 久保田 祐平 (外1名)

(54)【発明の名称】光磁気記録媒体

(57)【要約】

【目的】高い再生信号特性および記録感度を有する光磁気記録媒体を提供する。

【構成】基板/磁性層/熱伝導層の構成を少なくとも有する光磁気記録媒体において、熱伝導層が、(A) A₁、Au、AgおよびCuから選ばれる少なくとも1種の金属および(B) Ge、Ir、Nb、Rh、Ru、S₁、Sn、Ta、Th、Ti、V、W、ZnおよびZrから選ばれる少なくとも1種の金属を含み、(B)群の金属が、(A)群の金属および(B)群の金属の合計量のり、1~1モル%である光磁気記録媒体。

(2)

特開平5-73975

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板上に磁性層と、該磁性層の基板と反対側に隣接して熱伝導層とが少なくとも設けられた光磁気記録媒体において、該熱伝導層が、(A) Al、Au、AgおよびCuから選ばれる少なくとも1種の金属および(B) Ge、Ir、Nb、Rh、Ru、Si、Sn、Ta、Th、Ti、V、W、ZnおよびZrから選ばれる少なくとも1種の金属を含み、(B)群の金属が、(A)群の金属および(B)群の金属の合計量の0.1~1モル%であることを特徴とする光磁気記録媒体。

【請求項2】 熱伝導層の層厚が150~300オングストロームである請求項1記載の光磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高い再生信号特性および高記録感度を有する再生可能な光磁気記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 情報の記録・再生を繰返すこと、すなわち情報の音後えが可能な記録層(磁性層)を備えた記録媒体として、磁性層の微細な区域を光によってキュリー点まで加熱し、この区域の保磁力が極端に低下した状態で外部磁界を印加し、磁化方向の反転を生じさせ、情報を記録する光磁気記録媒体が実用化されている。

【0003】 このような光磁気記録媒体では、情報は0.1に対応する磁化方向の反転区域と未反転区域との繰り返しとして記録される。記録された情報は、例えばレーザー光が記録層の表面で反射する際に、その偏向面が磁化の方向によって異なる方向に回転するカーブを用い、この回転角(カーブ転角 θ_k)の変化を読み取ることにより再生される。

【0004】 磁性層のカーブ転角 θ_k は、記録された情報の再生特性に重大な影響をおよぼし、例えば情報の読み取りやすさの指標となるC/N比(再生信号特性)は、カーブ転角 θ_k の増大とともに向上する。C/N比を向上させることにより、情報再生装置の光学系の精度を下げても正確な情報再生を行える他、再生速度を上げることが可能となる。

【0005】 上記のような光磁気記録媒体は通常、基板上に順次、第1誘電体層、記録層である磁性層および第2誘電体層が形成された層構成を有している(特開平1-263963号公報、特開昭62-209750号公報および特開昭62-217444号公報)。第1誘電体層は、磁性層を保護する役割を有しており、酸化されやすい磁性層への酸素、水などの透過を防止する。さらに第1誘電体層は、カーブを高めるエンハンス層として働き、多重反射を利用して見かけ上のカーブ転角を大きくして再生信号特性を向上させる。また、第2誘電体層は磁性層の保護のために設けられる。

【0006】 さらに最近では、より大きな再生信号特性を得るために、磁性層に隣接させて、もしくは第2誘電体層の外側に、反射層を設けた構成の光磁気記録媒体についての研究がなされている(特公昭52-27458号公報、特開昭60-53747号公報)。これは、カーブを用いて、磁性層透過光の反射によるファラデー効果を利用しようとするものである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 反射層は、磁性層にレーザーによって書き込む際の熱を膜垂直方向に逃げやすくし、ピットを矩形に書きこむためのC/N比を得る目的で、Al、Au、Ag、Cu等の材料が用いられてきた。しかしながら、このような材料では記録感度が低く、高記録パワー領域でしか高いC/N比を得ることができないという問題があった。

【0008】 また、耐熱性の改善、C/N比および記録感度を高める等の目的で、Alと、他の金属との合金を用いる試みも知られている。例えば、Ta、Ti、Zr、V、Mo、Cr、Pt、Pdを15モル%まで(実

20 施例では3モル%)含むAlの合金(特開平1-173454号公報および特開平1-173455号公報)、Pt、Pd、MoまたはCrを1~15モル%含むAlの合金(特開昭54-85349号公報)等である。しかしながら、このような合金の場合、書き込み時のレーザー熱の膜垂直方向へ逃げる速度が低下するので記録感度は向上するが、ピット矩形性に劣るため、なおC/N比が低いという問題があった。

【0009】 そこで本発明は、高い再生信号特性および高記録感度を有する光磁気記録媒体を提供すること目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、反射層の材質について脱音検討を重ねた結果、従来使用されていたAl、Au、Ag、Cu等の材料に、特定の金属を極微量添加すると、高い再生信号特性および高記録感度を有する光磁気記録媒体を得ることができることを見出した。本発明に到達した。

【0011】 すなわち本発明は、透明基板上に磁性層と、該磁性層の基板と反対側に隣接して熱伝導層とが少なくとも設けられた光磁気記録媒体において、該熱伝導層が、(A) Al、Au、AgおよびCuから選ばれる少なくとも1種の金属および(B) Ge、Ir、Nb、Rh、Ru、Si、Sn、Ta、Th、Ti、V、W、ZnおよびZrから選ばれる少なくとも1種の金属を含み、(B)群の金属が、(A)群の金属および(B)群の金属の合計量の0.1~1モル%であることを特徴とする光磁気記録媒体を提供する。

【0012】 本発明の光磁気記録媒体は、基板/磁性層/熱伝導層の層構成を少なくとも有する。任意的に、基板と磁性層の間に第1誘電体層を、そして熱伝導層の外

(3)

特開平5-73975

3

側（基板と反対側）に第2誘電体層を有することができる。

【0013】基板の材料としては、具体的にはガラスなどの無機材料、ポリカーボネート、ポリメチルメタアクリレート、エポキシ樹脂などの樹脂材料を挙げることができる。基板の厚さは特に限定されず、必要に応じて変えることができる。

【0014】磁性層は記録層であり、通常希土類金属と遷移金属との合金が使用できる。例えば、TbFeCo系、GdFeCo系、DyFeCo系、PrFeCo系等の非晶質合金が挙げられる。好ましくは、次式：[Tb_x(Fe_{1-x}Co_y)_{1-x}]_{1-y-z}M_z（式中、MはCr、Ti、Zr、Pt、Pd、Rh、Nb、VおよびInから選ばれ、X、YおよびZはそれぞれ、0.17≤X≤0.26、0≤Y≤0.20、0≤Z≤6を満たす有理数である）で示される組成を有する。層厚は、好ましくは20μ～500オングストロームである。磁性層は公知の薄膜形成法のいずれで形成しても良く、例えばスパッタ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、気相成長法などを使用できる。なかでもスパッタ法が特に好ましく、直流スパッタ法、高周波スパッタ法、反応性高周波スパッタ法などが好ましく用いられる。

【0015】本発明は、上記した磁性層の基板と反対側の、磁性層に隣接して設けられる熱伝導層に特徴を有する。熱伝導層は、(A) Al、Au、AgおよびCuから選ばれる少なくとも1種の金属および(B) Ge、Ir、Nb、Rh、Ru、Si、Sn、Ta、Th、Tl、V、W、ZrおよびZrから選ばれる少なくとも1種の金属を含み、(B)群の金属は、(A)群の金属および(B)群の金属の合計量の0.1～1モル%である。(B)群の金属が0.1モル%より少ないと記録感度が低下し、1モル%より多いとC/N比が低下してしまう。微細な(B)群の金属は、(A)群の金属(母材)中に均一に分散していても良く、または磁性層側に近付くほどその感度が高くなっている。また、

(A)群の金属および(B)群の金属は、一部または全部が合金の形になっていても良い。熱伝導層には、

(A)群の金属および(B)群の金属の他にさらに、Mo、Cr、Pt、Pd等の金属を1モル%まで含むこともできる。熱伝導層の層厚は、150～300オングストロームであるのが好ましい。このような熱伝導層は、公知の薄膜形成法のいずれで形成しても良い。なかでもスパッタ法が特に好ましく、直流スパッタ法、高周波スパッタ法、反応性高周波スパッタ法などが好ましく用いられる。(A)群の金属と(B)群の金属とを上記したような割合で組む層は、(A)群の金属ターゲット上に(B)群の金属のチップをモザイク状に配置した複合ターゲットを用いることによって得ることができる。

【0016】第1および第2誘電体層にはそれぞれ、ZnS等の硫化物、SiO₂、Si₃O₅、In₂O₃、Sn

4

O₂等の酸化物、AlN、窒化ケイ素等の窒化物が使用できる。好ましくは窒化ケイ素であり、例えばSi₃N₄、Si₂N₃、Si₁N₂等が挙げられる。各誘電体層の層厚は400～1500オングストロームが好ましい。特に保護層である第2誘電体層の層厚は、十分な保護特性を得ると共に良好な記録感度を保つために、500～1200オングストロームであるのが好ましい。このような誘電体層は、上記した磁性層と同様に、公知の薄膜形成法のいずれで形成しても良い。なかでもスパッタ法が特に好ましく、直流スパッタ法、高周波スパッタ法、反応性高周波スパッタ法などが好ましく用いられる。

【0017】

【作用】本発明の光磁気記録媒体においては、磁性層に隣接して存在する熱伝導層が、Al、Au、AgおよびCuから選ばれた金属に、上記した特定の金属が極微量添加されたものである。書き込み時の熱の逃げる速度は多少低下するが、ピット矩形性は劣化しないため、高いC/N比を維持したまま、記録感度の向上が達成される。

【0018】

【実施例】以下の実施例により、本発明をさらに詳しく説明する。

実施例1～18および比較例1～8

ポリカーボネート（以下、PCといふことがある）基板上に、順次、Si₃N₄（第1誘電体層、x=2.3）、Tb_{0.1}Fe_{0.9}Co_{0.1}の組成を有する磁性層、表に示した材料の熱伝導層、およびSi₃N₄（第2誘電体層、x=2.0）の各層を形成した。各層の形成は、ブレーカーマグネットロンスパッタ装置（基板自公転型、ULVAC社製）を使用して、同一バッチ内で、以下の条件にて行った。ただし、熱伝導層は、母材となる(A)群の金属のターゲット上に(B)群の金属のチップをモザイク状に配置した複合ターゲットを用いて行い、添加濃度は(B)群の金属のチップ個数を変化させることにより行った。

初期真空度

第1および第2誘電体層形成時：2×10⁻⁴Torr以下

磁性層形成時：5×10⁻⁴Torr以下

熱伝導層形成時：2×10⁻⁴Torr以下

4Gスパッタガス種およびガス圧

第1誘電体層形成時：Ar+N₂、6×10⁻⁴Torr

磁性層形成時：Ar、5×10⁻⁴Torr

熱伝導層形成時：Ar、1×10⁻⁴Torr

第2誘電体層形成時：Ar+N₂、3×10⁻⁴Torr

かくして、基板/第1誘電体層/磁性層/熱伝導層/第2誘電体層の層構成を有する光磁気記録媒体を作製した。各層の層厚は、第1誘電体層が、750オングストローム、磁性層が390オングストロームおよび第2誘電体層が1000オングストロームであった。なお、熱伝導層の層厚は表に示したとおりである。得られた

(4)

特開平5-73975

5

5

光磁気記録媒体の再生信号特性C/N比を、半径24mmの測定位置にて、ディスク回転数 2400rpm、記録周波数 3.84MHz、分解能帯域幅 30KHz、レーザー波長 830nmにて測定した。また、C/N=45dB時の記録レーザパワーを記録感度とし、およびC/N≥45dBの記録レ

*一ザパワー範囲を45dBマージン幅として評価した。結果を表1に示す。

【0019】

【表1】

表 1

	熱伝導率 組成	層厚 ²	再生信号特性 (C/N) (dB)	45dB時 記録感度(mW)	45dBマージン幅(mW)
実施例1	Al _{99.0} Ru _{0.6}	210	47.9	6.1	3.9
実施例2	Al _{99.1} Ru _{0.5}	280	47.6	6.2	3.8
実施例3	Al _{99.6} W _{0.4}	230	47.9	6.2	3.8
実施例4	Al _{99.4} W _{0.6}	250	47.8	6.2	3.8
実施例5	Ag _{99.3} Ti _{0.7}	230	47.9	6.3	3.7
実施例6	Ag _{99.5} Ti _{0.5}	260	47.9	6.4	3.6
実施例7	Ag _{99.7} Nb _{0.3}	240	47.6	6.3	3.7
実施例8	Ag _{99.5} Nb _{0.5}	260	47.4	6.3	3.7
実施例9	Al _{99.5} Ti _{0.2} W _{0.3}	270	47.7	6.1	3.9
実施例10	Al _{99.4} Ti _{0.1} W _{0.5}	270	47.6	6.1	3.9
実施例11	Al _{99.3} V _{0.7}	230	47.8	6.3	3.7
実施例12	Al _{99.2} Zn _{0.6}	250	47.9	6.2	3.8
実施例13	Al _{99.3} Ta _{0.2}	280	47.8	6.2	3.8
実施例14	Al _{99.3} Sn _{0.2}	250	47.8	6.2	3.8
実施例15	Al _{99.4} Th _{0.4}	250	47.9	6.3	3.7
実施例16	Ag _{99.7} Ta _{0.3}	270	47.8	6.3	3.7
実施例17	Ag _{99.6} Sn _{0.4}	280	47.9	6.4	3.6
実施例18	Ag _{99.2} Th _{0.8}	250	47.9	6.4	3.6
比較例1	Al	230	47.8	8.2	1.8
比較例2	Ag	210	47.9	8.4	1.6
比較例3	Al _{98.7} W _{1.3}	200	45.2	5.0	1.5
比較例4	Ag _{98.8} Ti _{1.2}	250	44.7	5.2	1.6
比較例5	Al _{98.6} Ta _{1.2}	290	45.8	5.0	2.3
比較例6	Al _{98.7} Sn _{1.3}	290	46.0	4.9	2.2
比較例7	Ag _{98.5} Th _{1.5}	250	45.8	5.5	2.5
比較例8	Ag _{98.4} V _{1.6}	270	46.1	5.2	2.8

*単位: オングストローム

【発明の効果】本発明により、高い再生信号特性および記録感度を有する光磁気記録媒体を提供することができ

(5)

特開平5-73975

7

8

る。したがって、本発明の光磁気記録媒体は実用性が高く、工業的に有用である。

1

JAPANESE UNEXAMINED PATENT PUBLICATION

(A)

(11) Publication number : 10-011799

(43) Date of publication of 16.01.1998
application :

(51) Int.CI.

G11B 7/24

B41M 5/26

C09B 47/04

C23C 14/06

(21) Application no. 08-158147 (71) Applicant MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22) Date of filing : 19.06.1996 (72) Inventor YANAGIMACHI MASATOSHI

: SASAGAWA TOMOYOSHI

HIROSE SUMIO

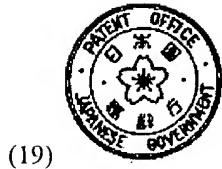
(54) [Title of the Invention] Optical Recording Medium

[0019] Next, a light reflecting layer is formed on the recording layer. In the present invention, it is desirable to use a metal film mainly comprised of silver as the light reflecting layer and make the average crystal particle size of the silver 200 to 600Å, preferably 300 to 500Å. The particle size can be measured with a transmission electron microscope (TEM) etc.

The crystal particle size of the silver reflecting layer can be controlled by suitably setting the amount of addition of impurities in the silver or the ~~above-mentioned~~ abovementioned film forming conditions.

[0022] As impurities, it is possible to add metals selected ~~from the group~~ from the group comprised of indium, rhodium, palladium, platinum, titanium, molybdenum, tantalum, zirconium, vanadium, ~~etc.~~

tungsten, copper, zinc, and nickel alone or in mixtures. As the amount added, if too large, the crystal particle size will become smaller, but the reflectivity will end up falling; so about 0.1 to 5 atm% is suitable.



(19)

(11) Publication number: **10011799 A**

Generated Document

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(21) Application number: **08158147**(51) Intl. Cl.: **G11B 7/24 B41M 5/26 C09B 47/04 C23C**
14/06(22) Application date: **19.06.96**

(30) Priority:

(43) Date of application **16.01.98**
publication:(84) Designated contracting
states:(71) Applicant: **MITSUI PETROCHEM IND LTD**(72) Inventor: **YANAGIMACHI MASATOSHI
SASAGAWA TOMOYOSHI
HIROSE SUMIO**

(74) Representative:

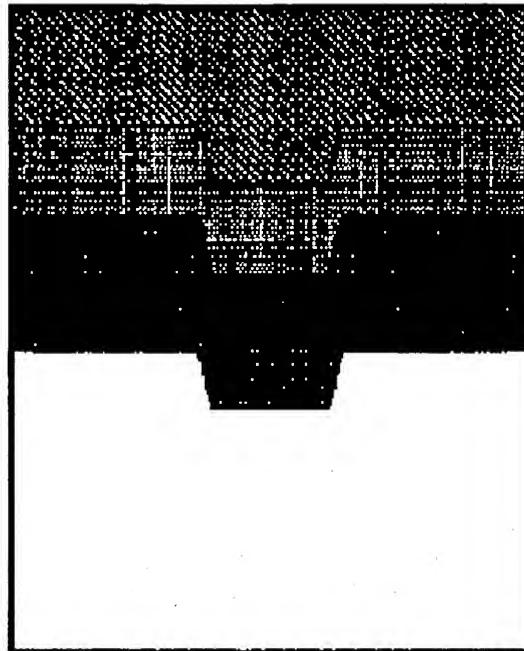
**(54) OPTICAL
RECORDING MEDIUM**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an optical recording medium having excellent durability and good recording and reproducing characteristics by specifying the average grain size in a silver reflection layer.

SOLUTION: The optical recording medium has a four-layer structure which consists of a substrate 1, a recording layer 2 on the substrate, a light-reflecting layer 3 adhered to the recording layer, and further a protective layer 4 covering the lightreflecting layer 3. The light-reflecting layer 3 essentially consists of silver and has 200 to 600Å average grain size. This optical recording medium represents both of an optical reproducing-only medium for reproducing-only use in which information is preliminarily recorded, and an optical recording medium in which information can be recorded and reproduced.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-11799

(43)公開日 平成10年(1998)1月16日

(51) Int.Cl.*	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 11 B 7/24	5 3 8	8721-5D	G 11 B 7/24	5 3 8 E
B 41 M 5/26			C 09 B 47/04	
C 09 B 47/04			C 23 C 14/06	N
C 23 C 14/06			B 41 M 5/26	Y

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全6頁)

(21)出願番号 特願平8-158147

(22)出願日 平成8年(1996)6月19日

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 柳町 昌俊
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 笹川 知由
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

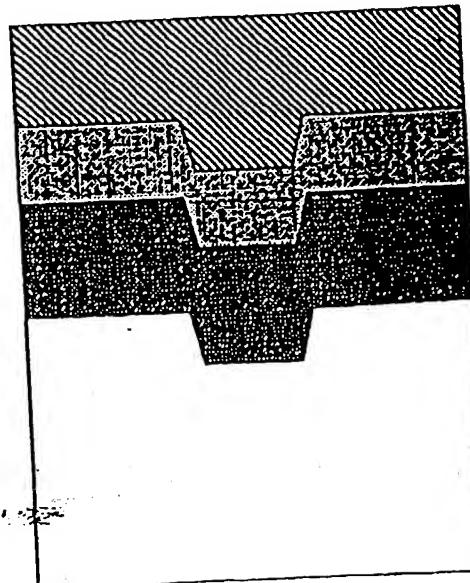
(72)発明者 広瀬 純夫
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(54)【発明の名称】光記録媒体

(57)【要約】

【解決手段】基板1上に少なくとも記録層2及び光反射層3が形成されている光記録媒体において、該光反射層3が銀を主成分とし、かつその平均結晶粒径が200～600Åであることを特徴とする光記録媒体。

【効果】本発明によれば、耐久性の優れた良好な記録再生特性を有する光記録媒体を提供することが可能となる。



4

3

2

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に少なくとも記録層及び光反射層が形成されている光記録媒体において、該光反射層が銀を主成分とし、かつその平均結晶粒径が200~600Åであることを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】 記録層がフタロシアニン色素よりなる請求項1記載の光記録媒体。

【請求項3】 基板上に記録層、光反射層及び保護層の順に設けられた請求項1または2記載の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光記録媒体、特に光反射層を有する光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、基板上に光反射層を有する光記録媒体としてコンパクトディスク（以下、CDと略す）規格に対応した追記または記録可能なCD（CD-R）が提案されている【例えば、日経エレクトロニクスNo.465、P.107、1989年1月23日号】。この光記録媒体は図1に示すように、基板1上に記録層2、光反射層3、保護層4をこの順に形成されるものである。この光記録媒体の記録層に半導体レーザー等のレーザー光を高パワーで照射する。そこで記録層が物理的あるいは化学的变化を起こし、ピットの形で情報を記録する。形成されたピットに低パワーのレーザー光を照射し、反射光を検出することによりピットの情報を再生することができる。

【0003】 一方、現在、音楽レコードに代わって利用されてきているコンパクトディスクやレーザーディスク等の再生専用光記録媒体は基板表面上に予め音楽情報がピットの形で記録されており、その基板上にAuやAg等の光反射層とそれを保護する保護層を形成した構造になっている。これは、基板表面のピット部分の代わりに記録層を設けている以外は追記または記録可能なCDと基本的に構造は同じである。記録された後のCD-Rは、再生専用のCDと同様に通常のCDプレーヤーで再生可能である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 現在、市販されているCD-Rは、通常、透明な基板上有機色素からなる記録層、金属からなる光反射層、紫外線硬化樹脂からなる保護層をこの順に積層することにより作製される。光反射層としては、レーザー光の波長で吸収のある記録層が存在するために、通常、光反射層として高反射率のAuが用いられている。しかしながら、金は高価であるためコスト面で問題がある。一方、全に比べて安価で、且つ、全並の高反射率を有する銀や銅などの金属及びそれらを主成分とする合金を光反射層に用いた場合、光反射層の腐食による反射率低下やエラーの発生などによる特性の劣化が起こるために耐久性の優れたCD-Rの作製が困難であった。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記問題点を解決し、高耐久性を有する金を光反射層として使用したCD-Rと同等の耐久性を保持し、より安価な金属、特に銀を主成分とした光反射層を使用することにより、安価なCD-Rを提供することを目的とする。

【0006】 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、本発明を提案するに至ったのである。即ち、この問題は以下の発明によって解決される。

(1) 基板上に少なくとも記録層及び光反射層が形成されている光記録媒体において、金属反射層が銀を主成分とし、平均結晶粒径が200~600Åであることを特徴とする光記録媒体、(2) 記録層がフタロシアニン色素よりなる(1)記載の光記録媒体、(3) 基板上に記録層、光反射層及び保護層の順に設けられた(1)または(2)記載の光記録媒体である。

【0007】

【発明の実施の形態】 本発明の具体的構成について以下に説明する。本発明の光記録媒体は基板上に光反射層を有する。光記録媒体とは予め情報を記録している再生専用の光再生専用媒体及び情報を記録して再生することのできる光記録媒体の両方を示すものである。但し、ここでは適例として後者の情報を記録して再生のできる光記録媒体、特に基板上に記録層、光反射層及び保護層をこの順で形成した光記録媒体に関して説明する。この光記録媒体は図1に示すような4層構造を有している。即ち、基板1上に記録層2が形成されており、その上に密着して光反射層3が設けられており、さらにその上に保護層4が光反射層3を覆っている。

【0008】 本発明の基板の材質としては、基本的には記録光及び再生光の波長で透明であればよい。例えば、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、エポキシ樹脂等の高分子材料やガラス等の無機材料が利用される。これらの基板材料は射出成形法等により円盤状に基板に成形される。必要に応じて、基板表面に溝を形成することもある。

【0009】 本発明における記録層としては、色素を含有することが好ましく、より好ましくは色素がフタロシアニン色素であり、特に置換基を有し、中心に金属原子をもつ有機溶媒に可溶なフタロシアニン色素を用いるものである。この置換基としては、水素や塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン置換基か無置換のアルキル基、アリール基、不飽和アルキル基、アルコキル基、アリールオキシ基、不飽和アルキルチオ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、不飽和アルキルチオ基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、シリル基、アミノ基等が挙げられる。

【0010】 前記置換基のより具体的な例としては、アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-ブロピル

基、n-フチル基、イソフチル基、n-ベンチル基、ネオベンチル基、イソアミル基、2-メチルフチル基、n-ヘキシル基、2-メチルベンチル基、3-メチルベンチル基、4-メチルベンチル基、2-エチルブチル基、n-ヘブチル基、2-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルベンチル基、n-オクチル基、2-メチルヘブチル基、3-メチルヘブチル基、4-メチルヘブチル基、5-メチルヘブチル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ドデシル基等の一級アルキル基、イソプロピル基、sec-ブチル基、1-エチルプロピル基、1-メチルブチル基、1、2-ジメチルブチル基、1-エチルブチル基、1-メチルブチル基、1、3-ジメチルブチル基、1、2-ジメチルブチル基、1-エチル-2-メチルプロピル基、1-メチルヘキシル基、1-エチルヘブチル基、1-ブロピルブチル基、1-イソプロピル-2-メチルプロピル基、1-エチル-2-メチルブチル基、1-ブロピル-2-メチルブチル基、1-メチルヘブチル基、1-エチルヘキシル基、1-ブロピルベンチル基、1-イソプロピルベンチル基、1-イソプロピル-2-メチルブチル基、1-イソプロピル-3-メチルブチル基、1-メチルオクチル基、1-エチルヘブチル基、1-ブロピルヘキシル基、1-イソブチル-3-メチルブチル基等の二級アルキル基、tert-ブチル基、tert-ヘキシル基、tert-アミノ基、tert-オクチル基等の三級アルキル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、4-エチルシクロヘキシル基、4-tert-ブチルシクロヘキシル基、4-(2-エチルヘキシル)シクロヘキシル基、ボルニル基、イソブルニル基、アダマンタン基等のシクロアルキル基等が、アリール基としては、フェニル基、エチルフェニル基、ブチルフェニル基、ノニルフェニル基、ナフチル基、ブチルナフチル基、ノニルナフチル基等が、また、不飽和アルキル基としては、エチレン基、プロビレン基、ブチレン基、ヘキセン基、オクテン基、ドデセン基、シクロヘキセン基、ブチルヘキセン基等が挙げられる。

【0011】また、これらのアルキル基、アリール基、不飽和アルキル基はヒドロキシル基やハロゲン基等で置換されてもよく、また、酸素、硫黄、窒素等の原子を介して前記アルキル基、アリール基で置換されても良い。酸素を介して置換されているアルキル基やアリール基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基やエチルメチル基、エトキシエチル基、ブドキシエチル基、エトキシエトキシエチル基、フェノキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、メトキシフェニル基、ブトキシフェニル基、ボリオキシエチレン基、ボリオキシエチレン基、ボリオキシプロピレン基等が、硫黄を介して置換されているアルキル基やアリール基として

はメチルチオエチル基、エチルチオエチル基、エチルチオプロピル基、フェニルチオエチル基、メチルチオフェニル基、ブチルチオフェニル基等が、窒素を介して置換されているアルキル基やアリール基としてはジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、ジメチルアミノフェニル基、ジブチルアミノフェニル基等が挙げられる。一方、フタロシアニン色素の中心金属としては、2価の金属が好ましく、具体的には、Ca、Mg、Zn、Cu、Ni、Pd、Fe、Pb、Co、Pt、Cd、Ru等が挙げられる。また、バナジル基(VO)等の金属酸化物であってもよい。

【0012】また、上記フタロシアニン色素は必要に応じて、2種類以上のフタロシアニン色素を混合して用いてもよく、光吸収剤や燃焼促進剤、消光剤、紫外線吸収剤、接着剤、樹脂バインダー等の添加剤を混合あるいは置換基として導入してもよい。

【0013】ここにいう光吸収剤は、記録光の波長に吸収があり、フタロシアニン色素膜の感度を高めるためのものであり、有機色素が望ましい。例えば、ナフタロシアニン系色素、ボルフィリン系色素、アゾ系色素、ベンタメチルシアニン系色素、スクアリリウム系色素、ビリリウム系色素、チオビリリウム系色素、アズレニウム系色素、ナフトキノン系色素、アントラキノン系色素、インドフェノール系色素、トリフェニルメタン系色素、キサンテン系色素、インダンスレン系色素、インジゴ系色素、チオインジゴ系色素、メロシアニン系色素、チアジン系色素、アクリジン系色素、オキサジン系色素などがよく用いられているが、中でもナフタロシアニン系色素は、吸収波長領域の面から特に望ましい。これらの色素は、さらに複数混合して用いることも可能である。

【0014】燃焼促進剤の例としては、金属系アンチノッキング剤である四エチル鉛、四メチル鉛などの鉛系化合物やシマントレン($Mn(C_5H_5)(CO)_3$)などのMn系化合物、また、メタロセン化合物である鉄ビスシクロベントジエニル錯体(フェロセン)をはじめ、Ti、V、Mn、Cr、Co、Ni、Mo、Ru、Rh、Zr、Lu、Ta、W、Os、Ir、Sc、Yなどのビスシクロベントジエニル金属錯体を挙げられる。中でもフェロセン、ルテノセン、オスモセン、ニッケロセン、チタノセン及びそれらの誘導体は良好な燃焼促進効果がある。鉄系金属化合物としては、メタロセンの他にギ酸鉄、シウ酸鉄、ラウリル酸鉄、ナフテン酸鉄、スルホ酸鉄、硫酸鉄などの有機酸鉄化合物、アセチルコハク酸鉄、硫酸鉄などの無機酸鉄化合物、エチレンジアミン四酢酸鉄錯体、ジエチレントリアミン鉄錯体、ジエチレングリコールジメチルエーテル鉄錯体、ジホスフィノ鉄錯体、ジメチルグリオキシマート鉄錯体などのキレート鉄錯体、カルボニル鉄錯体、シアノ鉄錯体、アンミン鉄錯体などの鉄錯体、塩化第一、第二鉄、臭化第一、

第二鉄などのハロゲン化鉄、あるいは、硝酸鉄、硫酸鉄などの無機鉄塩類、さらには、酸化鉄などが挙げられる。ここで用いる鉄系金属化合物は有機溶剤に可溶で、且つ、耐湿熱性及び耐光性の良好なものが望ましい。特にアセチルアセトナート鉄錯体や鉄カルボニル錯体などは良好な溶解性が得られるという点で非常に好ましい。上記燃焼促進剤は、必要に応じて置換基を導入したり、複数混合したり、バインダー等の添加物質を加えてもよい。

【0015】これらの色素はスピンドルコート法やキャスト法等の塗布法やスパッタ法や化学蒸着法、真空蒸着法等によって基板上に成膜される。本発明において、ピット部及びグループ部において特定の形状の色素膜を形成するためにはスピンドルコート法が最も適している。

【0016】スピンドルコート法においては色素を溶解あるいは分散させた塗布溶液を用いるが、この際溶媒は基板にダメージを与えないものを選ぶことが好ましい。例えば、n-ヘキサン、n-オクタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素系溶媒、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、プロピルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサン等の環状炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロメタン、2,2,3,3-テトラフロロ-1-ブロバノール等のハロゲン化炭化水素系溶媒、メタノール、エタノール、1-ブロバノール、2-ブロバノール、ジアセトニカルコール等のアルコール系溶媒、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル系溶媒、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒、アセトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒などが挙げられる。これらの有機溶剤は単独でも、あるいは2種類以上混合して用いてもよい。

【0017】フタロシアニン系色素膜の形成においては、上記塗布溶媒の中では、n-オクタン、エチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサンなど、沸点が120~140°C程度の有機溶媒を単独で用いたり、あるいはこれらにジオキサンやキシレン、トルエン、プロピルシクロヘキサンなどを体積比で0.1~10%程度混合した塗布溶剤がよく用いられる。

【0018】好ましい塗布条件としては、例えば、温度24°C±1°Cの環境下で最初に低速回転(100~1000rpm)で1~10秒間色素溶液を塗布した後、直ちに同環境下高速回転(2000~5000rpm)で10~60秒間乾燥すると均一な色素膜が形成できる。また、必要に応じて記録層は1層だけでなく複数の色素を多層形成することもある。記録層の膜厚としては、およそ10~200nm程度である。

【0019】次に記録層の上に光反射層を形成する。本発明においては、光反射層に銀を主成分とした金属膜を用い、かつその銀の平均結晶粒径が200~600Å、好ましくは300~500Åにすることが好ましい。この粒径は、透過型電子顕微鏡(TEM)等で測定することができる。

【0020】銀反射層の結晶粒径が200Åより小さい場合、反射率が低くなり、再生不能になることがある。また、結晶粒径が600Åより大きい場合、80°C 85%RHの耐湿熱性試験を行った場合、銀の凝聚などによる欠陥が多発発生し、最悪の場合、再生不能になることがある。銀反射層の膜厚としては、700~1500Å、好ましくは800~1200Åの範囲内にあれば好適である。

【0021】反射層を形成する方法としては、例えば、スパッタリング法、化学蒸着法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等による薄膜形成方法が挙げられる。中でもスパッタリング法は、最もよく用いられている手法である。銀反射層の結晶粒径は、銀の不純物の添加量や上記の成膜条件を適切に設定することにより制御することが可能である。

【0022】不純物としては、インジウム、ロジウム、バラジウム、白金、チタン、モリブデン、タンタル、ジルコニウム、バナジウム、タンクスチル、銅、亜鉛、ニッケルから選ばれる金属を単独あるいは複数混合して添加してもよい。添加量としては、あまり大きくすると結晶粒径は小さくなるが、反射率は低下してしまうので、0.1~5atm%程度が好適である。なお、スパッタ電力を大きくするに従い、また、ガス圧を低くするに従い、結晶粒径は小さくなる傾向があるので適当なスパッタ電力やガス圧を実験的に容易に決定することができる。

【0023】また、反射率を高めるためや密着性をよくするために記録層と反射層の間に反射増幅層や接着層などの中間層を設けることもできる。中間層に用いられる材料としては再生光の波長で屈折率が大きいものが望ましい。例えば、無機材料としては、Si₃N₄、Al₂O₃、ZnS、ZnSとSiO₂の混合物、SiO₂、TiO₂、CeO₂、Al₂O₃、V₂O₅、ZnSe、Sb₂S₃などがあり、これらの材料を単独あるいは複数混合して用いてもよい。一方、有機材料としては、シアニン系色素、フタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素、ボルナジウム系色素、アズレニウム系色素、リリウム系色素、アズレニウム系色素、アズレニウム系色素、アズレニウム系色素、トリフェニルメタン系色素、キサンテン系色素、インダンスレン系色素、インジゴ系色素、チオインジゴ系色素、メロシアニン系色素、チアジン系色素、アクリジン系色素、オキサジン系色素などの色素やポリスチレン、ポリ酢酸ビ

ニル、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ステレン-アクリロニトリル共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルピロリドン、ポリバラヒドロキシスチレンなどの高分子化合物が挙げられる。

【0024】さらに、反射層の上に保護層を形成させることもできる。保護層の材料としては反射層を外力から保護するものであれば特に限定しない。有機物質としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、UV硬化性樹脂等を挙げることができる。UV硬化性樹脂が好ましい。一方、無機物質としては、 SiO_2 、 SiN_4 、 MgF_2 、 SnO_2 等が挙げられる。なお、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂などは適当な溶剤に溶解して塗布液を塗布し、乾燥することによって形成することができる。UV硬化性樹脂は、そのままもしくは適当な溶剤に溶解して塗布液を調製した後にこの塗布液を塗布し、UV光を照射して硬化させることによって形成することができる。UV硬化性樹脂としては、例えば、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレートなどのアクリレート樹脂を用いることができる。これらの材料は単独あるいは混合して用いても良いし、1層だけでなく多層膜にして用いてもいっこうに差し支えない。

【0025】保護層の形成の方法としては、記録層と同様にスピンドルコート法やキャスト法などの塗布法やスパッタ法や化学蒸着法等の方法が用いられるが、このなかでもスピンドルコート法が好ましい。保護層の膜厚としては、1~15 μm 程度である。

【0026】

【作用】本発明によれば、銀反射層の結晶粒径を200~600 \AA の範囲内に制御することにより、耐久性の優れた、しかも記録・再生特性の良好な光記録媒体を提供することが実現される。

【0027】

【実施例】以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【実施例1】下記式(1)【化1】に示されるフタロシアニン色素0.25gをエチルシクロヘキサンに3%のキシレンを添加した塗布溶媒10mLに溶解し、色素溶液を調製した。基板は、ポリカーボネート樹脂製で連続した案内溝を有する直径120mmφ、厚さ1.2mmの円盤状のものを用いた。この基板上に色素溶液を回転数1500rpmでスピンドルコートし、70°C 2時間乾燥して、記録層100nmを形成した。

【0028】この記録層の上にバルガース社製スパッタ装置を用いてDCマグネットロンスパッタリング法により厚さ1000 \AA の銀反射層を形成した。このときのスパッタ条件は、スパッタ電力5kW、スパッタガス圧5m

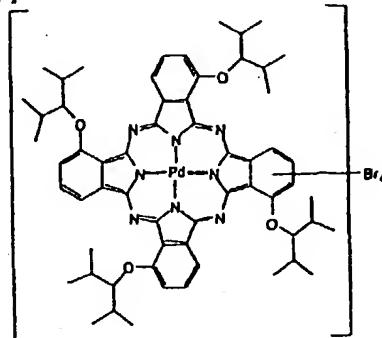
Torrに設定した。このときの銀反射層の結晶状態を透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察したところ、結晶粒径が200~600 \AA の範囲内に分布しており、平均結晶粒径は、510 \AA であった。

【0029】さらに反射層の上に紫外線硬化樹脂SD-17(大日本インキ化学工業製)をスピンドルコートした後、紫外線照射して厚さ6 μm の保護層を形成した。こうして作製したサンプルを市販のCDライター(フィリップス社製CDD521)を用いて、EFM信号を記録した。記録後、パルスステック工業製光ディスク評価装置DDU-1000及びKENWOOD製CDデコーダー(DR-3553)を用いて、エラー率を測定した。

【0030】このサンプルをプログラム恒温恒湿器(E-TAC製HIFLEX-FX2200)を用いて、80°C 85%RH耐湿熱性試験を行い、500、1000、2000時間経過後のエラー率(BLER)を測定した。

【0031】

【化1】



【0032】【比較例1】実施例1において、スパッタ電力を0.5kWに変えること以外は同様にして光記録媒体を作製した。このときの銀反射層をTEMにより観察したところ、結晶粒径が700~1000 \AA の範囲内に分布し、平均結晶粒径は、920 \AA であった。この媒体を実施例1と同様にして市販のCDライターを用いてEFM信号を記録し、エラー率を測定した。また、実施例1と同様にして80°C 85%RH耐湿熱性試験を行った。

【0033】【実施例2】実施例1において、3~1m%のインジウムを不純物として含有する銀を用いること以外は同様にして光記録媒体を作製した。このときの銀反射層をTEMにより観察したところ、結晶粒径が100~900 \AA の範囲内に分布し、平均結晶粒径は、390 \AA であるたまごの媒体を実施例1と同様にして市販のCDライターを用いてEFM信号を記録し、エラー率を測定した。また、実施例1と同様にして80°C 85%RH耐湿熱性試験を行った。

【0034】【比較例2】実施例1において、スパッタ電力を1kW、銀反射層の膜厚を2000 \AA にすること

以外は同様にして光記録媒体を作製した。このときの銀反射層をTEMにより観察したところ、結晶粒径が1200~1600Åの範囲内に分布し、平均結晶粒径は、1460Åであった。この媒体を実施例1と同様にして市販のCDライターを用いてEFM信号を記録し、エラ

率を測定した。また、実施例1と同様にして80°C 85%RH耐湿熱性試験を行った。これらの結果を表1にまとめた。

【0035】

【表1】

	平均結晶粒径	80°C 85%RH 耐湿熱性試験 BLER(c/s)			
		0hr	500hrs	1000hrs	2000hrs
実施例1	510Å	(<5)	(<5)	(<5)	(<5)
比較例1	920Å	(<5)	480	1370	7450
実施例2	390Å	(<5)	(<5)	(<5)	(<5)
比較例2	1460Å	(<5)	990	4530	7450

【0036】

【発明の効果】本発明によれば、銀反射層の平均結晶粒径を200~600Åの範囲内にすることにより、耐久性の優れた良好な記録再生特性を有する光記録媒体を提供することが可能となる。

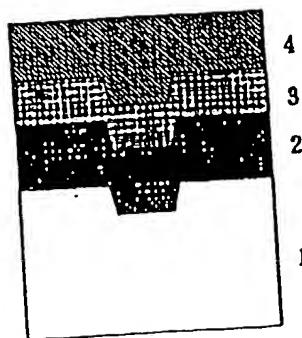
【図面の簡単な説明】

【図1】光記録媒体の層構成を示す断面図

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 記録層
- 3 光反射層
- 4 保護層

【図1】





US006232036B1

(12) **United States Patent**
Suzuki et al.

(10) **Patent No.:** US 6,232,036 B1
(45) **Date of Patent:** *May 15, 2001

(54) **OPTICAL RECORDING DISK**

(75) Inventors: Yuki Suzuki; Yuko Okamoto; Michikazu Horie; Yutaka Kurose; Shuichi Maeda, all of Kanagawa (JP)

(73) Assignee: Mitsubishi Chemical Corporation, Tokyo (JP)

(*) Notice: This patent issued on a continued prosecution application filed under 37 CFR 1.53(d), and is subject to the twenty year patent term provisions of 35 U.S.C. 154(a)(2).

Subject to any disclaimer, the term of this patent is extended or adjusted under 35 U.S.C. 154(b) by 0 days.

This patent is subject to a terminal disclaimer.

(21) Appl. No.: 08/992,899

(22) Filed: Dec. 18, 1997

(30) **Foreign Application Priority Data**

Dec. 18, 1996 (JP) 8-338199
Jan. 20, 1997 (JP) 9-007355

(51) Int. Cl.⁷ G11B 7/24

(52) U.S. Cl. 430/270.16; 430/725.1;
430/945; 369/288; 369/284; 428/913; 428/914;
428/64.8; 428/64.4

(58) **Field of Search** 430/270.15, 270.16,
430/275.1, 945; 369/275.4, 288, 284; 428/913,
914, 64.8, 64.4

(56) **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

5,298,608 * 3/1994 Maruyama et al. 430/945
5,389,419 * 2/1995 Maeda et al. 430/945

5,415,914 * 5/1995 Arioka et al. 430/945
5,492,744 * 2/1996 Koike et al. 430/945
5,500,301 * 3/1996 Onishi et al. 428/457
5,536,548 7/1996 Yasukawa et al. 430/270.12
5,592,464 * 1/1997 Sugaya et al. 369/275.4
5,633,106 * 5/1997 Aihara et al. 430/270.15
5,652,037 * 7/1997 Ohkawa et al. 430/945
5,753,413 * 5/1998 Nishida et al. 430/945
5,853,872 * 12/1998 Shimamori et al. 428/332
5,858,613 * 1/1999 Monden et al. 430/270.16
5,862,123 * 1/1999 Horie et al. 369/275.4
5,939,163 * 8/1999 Ueno et al. 430/270.14

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

0755052 * 1/1997 (EP) 430/270.16
4-361088 * 12/1992 (JP) 430/270.16
5-279580 * 10/1993 (JP) 430/270.16
9-058123 * 3/1997 (JP) 430/270.16
9-081966 * 3/1997 (JP) 430/270.16

OTHER PUBLICATIONS

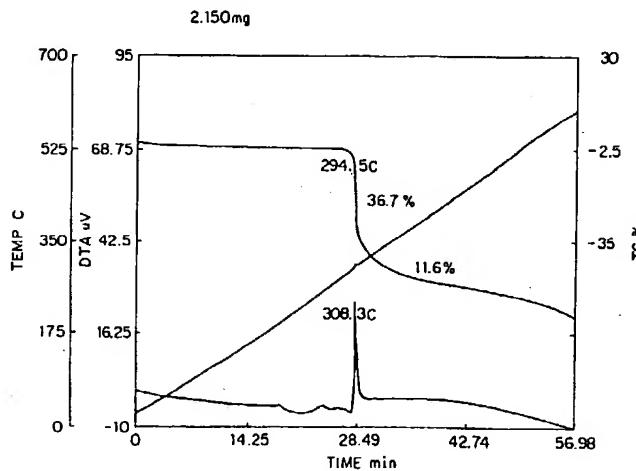
Abstract of JP 09-274732, Oct. 1997.*
Abstract of JP 09-198714, Jul. 1997.*
Abstract of JP 09-081966, Mar. 1997.*
Abstract of JP 10-006644, Jan. 1998.*
Patent Abstracts of Japan, vol. 097, No. 004, Apr. 30, 1997,
JP 08 332 772, Dec. 17, 1996.

(List continued on next page.)

Primary Examiner—Martin Angebranndt

(74) Attorney, Agent, or Firm—Oblon, Spivak, McClelland,
Maier & Neustadt, P.C.

11 Claims, 19 Drawing Sheets



Preferable material for the metallic reflective layer is silver or a silver based alloy because, among other metals, silver has a high thermal conductivity, which suppresses the temperature rise by a large quenching effect, suppresses the extension of the transformation of the substrate, and reduces the cross-talk. Moreover, silver has a higher reflectance than gold and aluminum alloys, and provides a high signal amplitude even from a small bit length, thereby exhibiting excellent characteristics especially for the small bit length. To improve resistance upon oxidation of the silver, one or more additive elements such as Ti, Rh, Cu, Ta, Pd, Ni, V, Co, Cr, Si, C, B, Sn, P, Zn, Sb, and Mo may be preferably added in the silver below 10 atomic % of silver.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

9. An optical disk as defined in claim 1, wherein said metallic reflective film is made of Ag or an Ag-based alloy containing one or more of elements selected from the group consisting of Ti, Rh, Cu, Ta, Pd, Ni, V, Co, Cr, Si, C, B, Sn, 5 P, Zn and Mo, in an amount of about 10 atomic % based on Ag.



US006007889A

United States Patent

[19]

Nee**Patent Number: 6,007,889****[45] Date of Patent: Dec. 28, 1999**

[54] **METAL ALLOYS FOR THE REFLECTIVE OR THE SEMI-REFLECTIVE LAYER OF AN OPTICAL STORAGE MEDIUM**

05179739 3/1995 Japan .
05215547 3/1995 Japan .
05233110 3/1995 Japan .
05249821 4/1995 Japan .
05251824 4/1995 Japan .
05277809 4/1995 Japan .

[75] Inventor: **Han H. Nee, Terre Haute, Ind.**

07105575A 4/1995 Japan .
05132129 6/1995 Japan .
06065594 10/1995 Japan .
07036958 10/1995 Japan .
06111259 12/1995 Japan .
06123718 12/1995 Japan .

[73] Assignee: **Target Technology, LLC, Terre Haute, Ind.**

07116045 12/1995 Japan .
06141602 1/1996 Japan .
06143042 1/1996 Japan .
06206963 3/1996 Japan .
06225691 3/1996 Japan .
06253971 5/1996 Japan .

[21] Appl. No.: **09/102,163**

06223758 5/1996 Japan .
07038628 9/1996 Japan .
07076177 10/1996 Japan .
08297858 11/1996 Japan .
0713459 12/1996 Japan .

[22] Filed: **Jun. 22, 1998**

09007226 1/1997 Japan .
08014667 8/1997 Japan .
08019648 8/1997 Japan .
08035523 8/1997 Japan .
08050199 9/1997 Japan .
08115029 11/1997 Japan .
08149725 12/1997 Japan .
08158147 1/1998 Japan .

[51] Int. Cl.⁶ **B32B 3/00**
[52] U.S. Cl. **428/64.1; 428/64.4; 428/457; 428/913; 430/270.11; 430/495.1; 430/945; 369/283; 369/288**
[58] Field of Search **428/64.1, 64.2, 428/64.4, 457, 913; 430/270.11, 495.1, 945; 369/283, 288**

References Cited**U.S. PATENT DOCUMENTS**

4,405,994 9/1983 Cornet et al. .
4,450,553 5/1984 Holster et al. .
4,709,363 11/1987 Dirks et al. .
4,998,239 3/1991 Strandjord et al. .
5,090,009 2/1992 Hamada et al. .
5,093,174 3/1992 Suzuki et al. .
5,171,392 12/1992 Iida et al. .
5,325,351 6/1994 Uchiyama et al. .
5,391,462 2/1995 Arioka et al. .
5,415,914 5/1995 Arioka et al. .
5,419,939 5/1995 Arioka et al. .
5,620,767 4/1997 Harigaya et al. .
5,640,382 6/1997 Florczak et al. .

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

03286432A 12/1991 Japan .
05012710 1/1993 Japan .
05215634 9/1994 Japan .
05115763 11/1994 Japan .
06107566 1/1995 Japan .
07014221A 1/1995 Japan .
05195011 2/1995 Japan .

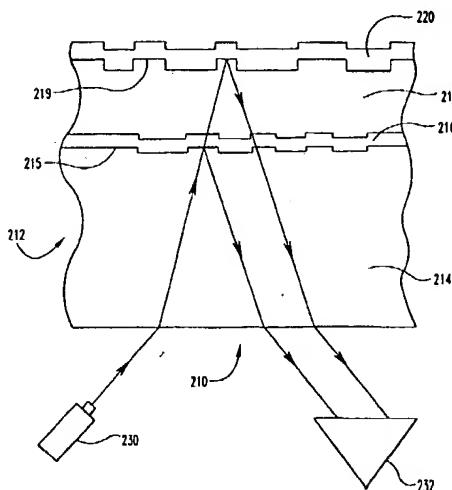
Primary Examiner—Elizabeth Evans

Attorney, Agent, or Firm—Woodard, Emhardt, Naughton, Moriarty & McNett Patent and Trademark Attorneys

[57] ABSTRACT

A copper-based or silver-based alloy thin film is provided for the highly reflective or semi-reflective layer of optical discs. Alloy additions to silver include gold, palladium, copper, rhodium, ruthenium, osmium, iridium, and platinum. Alloy additions to copper include silver, cadmium, gold, magnesium, aluminum, and nickel. These alloys have moderate to high reflectivity and reasonable corrosion resistance in the ambient environment.

30 Claims, 3 Drawing Sheets



6,007,889

3

4

5

10

15

20

25

30

35

40

It is an objective of this invention to provide a new metallic alloy for thin film reflective layers that have high reflectivity and similar sputtering characteristics as gold, and 45 is corrosion resistant and yet inexpensive. When a layer of this invention is made thin enough, it can be semi-reflective and transmissive to laser light for the application of DVD-dual layer.

50

55

60

65

6,0

5

6

5 The disc is unique in that one of the alloys presented below
is deposited upon the information pits and lands and used as
the highly reflective thin film 220 or semi-reflective layer
216.

10

This invention is based on the inventor's discovery that a
particular silver-based alloy provides sufficient reflectivity
and corrosion resistance to be used as the reflective or the
semi-reflective layer in an optical storage medium, without
20 the inherent cost of a gold-based alloy.

2

30

35

40

45

50

55

60

65

It should also be understood that, if the reflective film is reduced to a thickness of approximately 5 to 20 nanometers, a semi-reflective film layer can be formed from the alloys of this invention that have sufficient light transmittance for use in DVD dual-layer applications.